



## Diffusion af radioaktive isotoper fra bitumen ud i et omgivende ionadsorberende materiale

Jensen, Bror Skytte

*Publication date:*  
1976

*Document Version*  
Publisher's PDF, also known as Version of record

[Link back to DTU Orbit](#)

*Citation (APA):*  
Jensen, B. S. (1976). *Diffusion af radioaktive isotoper fra bitumen ud i et omgivende ionadsorberende materiale*. Risø National Laboratory. Risø-M No. 1858

---

### General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Research Establishment Risø  
DK-4000 Roskilde, Denmark

# CHEMISTRY DEPARTMENT

Diffusion af radioaktive isotoper  
fra bitumen ud i et omgivende  
ionadsorberende materiale

(Diffusion of radioactive isotopes  
from bitumen into a surrounding  
ionadsorbing material)

by

B. Skytte Jensen

June 1976

SH1009727  
DK7600145

<p>Title and author(s)</p> <p>Diffusion af radioaktive isotoper fra bitumen ud i et omgivende ionadsorberende materiale (Diffusion of radioactive isotopes from bitumen into a surrounding ionadsorbing material)</p> <p>by</p> <p>B. Skytte Jensen</p>	<p>Date June 15, 1976</p> <p>Department or group</p> <p>Chemistry Dept.</p> <p>Group's own registration number(s)</p>
<p>10 pages +      tables +      6 illustrations</p>	
<p>Abstract</p> <p>The differential equations describing the diffusion of radioactive isotopes from one phase into another phase with different characteristics are presented as well as the difference equations used for their numerical solution.</p> <p>The equations have been solved for the diffusion of some prominent radioactive isotopes (Sr-90 and Cs-137) from bitumen into surrounding clay material.</p> <p>The problem arises as part of a safety evaluation of a proposed method for disposal of low- and medium level waste, where bitumen encapsulated waste is packed in a cement-clay material.</p> <p>Calculations have shown that the magnitudes of the effective diffusion coefficients in the packing material determine the extent of migration of radioactive isotopes into the surroundings, whereas the magnitudes of the diffusion coefficients in the encapsulating material have almost no influence on the migration range of the radioactive isotopes.</p> <p>Available on request from the Library of the Research Establishment Risø, DK-4000 Roskilde, Denmark. Telephone: (03) 35 51 01, ext. 334, telex: 5072.</p>	<p>Copies to</p> <p>Library (100)</p> <p>Abstract to</p>

ISBN 87 550 0391 5

## UDVASKNING AF RADIOAKTIVE STOFFER FRA BITUMEN

### Beregninger over spredning ved diffusion i omgivende ionbyttende jordlag

Ved en vurdering af sikkerheden ved en foreslået opbevaring af tromler med bitumenindstøbt lav- og middelaktivt affald, der er indpakket i en cement-ler blanding, er det nødvendigt at beregne, hvor langt radioaktive stoffer vil bevæge sig i denne, såfremt der utilsigtet skulle åbnes mulighed for direkte kontakt mellem bitumen og det omgivende vandholdige medium.

Laboratorieforsøg over udvaskning af radioaktive stoffer fra prøvelegemer af bitumen og glas viser, at den begrænsende faktor i udvaskningsmekanismen er diffusion af aktivitet i det faste materiale<sup>1,2)</sup>.

De eksperimentelle data udviser således en lineær afhængighed mellem mængden af udvasket aktivitet og kvadratroden af tiden, hvilket også måtte forventes, såfremt diffusion alene er transportmekanismen fra prøvelegemets indre ud til grænsefladen.

Laboratorieforsøgene har selvsagt kun strakt sig over så relativt korte tidsrum, at extrapolationer over århundreder og årtusinder må gøres med forbehold.

Spredning af aktivitet til omgivelserne kan i første tilnærmelse beskrives ved diffusion over en grænseflade fra et medium, hvori diffusionskoefficienten er  $D_1$  til et medium, hvor diffusionskoefficienten er  $D_2$ .

I begge medier beskrives den lineære diffusion ved følgende ligning<sup>3)</sup>:

$$\frac{\delta C}{\delta t} = D \frac{\delta^2 C}{\delta X^2} \quad (1)$$

under anvendelsen af de relevante diffusionskoefficienter.

Ved grænsefladen mellem de to medier må til ethvert tidspunkt gælde, at fluxen af det diffunderende stof er ens på begge sider af grænsefladen, dvs.

$$I = - D_1 \frac{\delta C_1}{\delta X} = - D_2 \frac{\delta C_2}{\delta X} \quad (2)$$

Diffusionsligningerne løses numerisk som explicite finite differensligninger. Ved denne metode inddeles tid og rum (længde) i net, hvor hvert element - mærket med et nummer  $n$  - i længdedimensionen tildeles udgangskoncentrationen til tiden nul. På denne måde fastlægges udgangsbetingelserne, der i praksis er koncentrationen  $C_0$  inde i bitumen og nul i det omgivende medium<sup>4)</sup>.

Udfra værdierne af koncentrationerne i elementerne af nettet ( $C_1, C_2, C_3 \dots C_n$ ) kan følgende approximationer beregnes:

$$\left(\frac{\delta^2 C}{\delta X^2}\right)_n \approx \frac{C_{n+1} + C_{n-1} - 2C_n}{(\Delta X)^2} \quad (3)$$

$$\left(\frac{\delta C}{\delta t}\right)_n = \frac{C_n' - C_n}{\Delta t} \quad (4)$$

Ved sammenkobling af disse udtryk v.hj.a. differentialligningen (1) opnås følgende tilnærmelse (5) til differentialligningen (1), der beskriver spredning af stof ved diffusion.

$$C_n' = C_n + D \frac{\Delta t}{(\Delta X)^2} (C_{n+1} + C_{n-1} - 2C_n) \quad (5)$$

Udfra lign. 5 kan koncentrationsfordelingen i rummet til tidspunktet  $\Delta t$  beregnes ved at gennemløbe alle værdier af  $n$  i nettet, og ved at gentage regneprocessen  $L$  gange beregnes koncentrationsfordelingen til tidspunktet  $L\Delta t$ .

Ved den her benyttede approximative metode kræves af matematiske grunde<sup>3,4)</sup>, at følgende betingelse er opfyldt:

$$D \frac{\Delta t}{(\Delta X)^2} \leq 0,5 \quad (6)$$

Tilsvarende udtrykkes betingelsen (2) ved følgende approximation:

$$D_1 \frac{C_n - C_{n-1}}{\Delta X} = D_2 \frac{C_{n+1} - C_n}{\Delta X} \quad (7)$$

Lægges skillelinien mellem de to områder ved  $(N+\frac{1}{2})\Delta X$ , fås følgende finite differensligning for elementet  $N$ :

$$C_N' = C_N + \frac{\Delta t}{(\Delta X)^2} (2C_{N+1} + D_1 C_{N-1} - (D_1 + D_2)C_N) \quad (8)$$

For  $n \neq N$  løses differensligningen ved udtrykket (5) ved indsættelse af de for området relevante diffusionskoefficienter.

Medium 2 antages at være en jordtype med porøsitet  $P$ , med en vægtfylde af jordsubstansen  $\rho$  og en konstant fordelingskoefficient  $K_D$  for det diffunderende stof. Herefter udledes det, at den effektive diffusionskoefficient i jorden vil være:

$$D_{\text{eff}} = \frac{D_W}{1 + \frac{1-P}{P} \rho K_D} \quad (9)$$

hvor  $D_W$  ( $\sim 3 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2/\text{år}$ ) er diffusionskoefficienten i vand<sup>5)</sup>.

Da grænsebetingelsen for fluxen over grænsefladen er udledt for totalkoncentrationerne i begge medier, er det også totalkoncentrationerne i jord, der beregnes ved løsning af ligningerne. De tilsvarende koncentrationer ( $C_W$ ) af det diffunderende stof i vandfasen beregnes udfra følgende udtryk<sup>5)</sup>:

$$C_W = \frac{C_{Rf}}{P} \quad (10)$$

$$\text{hvor } R_f = \frac{1}{1 + \frac{1-P}{P} \rho K_D}$$

Diffusionsligningen for et radioaktivt stof, der henfalder, samtidig med at det diffunderer, er

$$\frac{\delta C}{\delta t} = D \frac{\delta^2 C}{\delta X^2} - \lambda C \quad (11)$$

Indføres udtrykket for det radioaktive henfald  $C = C_0 \exp(-\lambda t)$ , reduceres ligningen til

$$\frac{\delta C_0}{\delta t} = D \frac{\delta^2 C_0}{\delta X^2} \quad (12)$$

dvs. korrektionen for det radioaktive henfald kan altså matematisk set udføres, efter at koncentrationsændringer, der skyldes diffusion alene, er beregnet.

Regnemæssigt indføres i edb-programmet en størrelse, defineret ved

$$R_0 = (\Delta X)^2 / \Delta t \quad (13)$$

dvs.  $\Delta X = \sqrt{R_0 \cdot \Delta t}$  (14)

Valget af  $R_0$  er begrænset af betingelsen  $D/R_0 \leq 0,5$ , der skal gælde for begge medier.

Valget af  $\Delta t$  afhænger af, hvilke henfaldsperioder man ønsker at betragte. Ved valg af  $\Delta t$  er dermed  $\Delta x$  bestemt ved ligning (14).

Måleenheden for den lineære udbredelse afhænger derfor af valget af  $R_0$  og  $\Delta t$ . Er f.eks. diffusionskoefficienten  $0,0003 \text{ m}^2/\text{år}$ , vil en passende værdi af  $R_0$  være  $0,01$ , idet betingelsen  $D/R_0 < 0,5$  derved er opfyldt. Vælges  $\Delta t$  lig et år, udregnes  $\Delta x$  til  $0,1$  meter.

#### Middelaktivt affald i bitumen

Det middelaktive affald fra driften af kernekraftværker pr. år vil efter behandling udgøre ca.  $200 \text{ m}^3$  asfaltmasse, der i gennemsnit vil indeholde ca.  $100 \text{ Ci Cs-137}$  og  $50 \text{ Ci Sr-90}$  samt flere mindre væsentlige isotoper i varierende mængder (herunder  $\text{Co-60}$ ,  $\text{Fe-55}$  m.fl.).

Asfaltmassen fyldes på ståltromler, der indstøbes i en cement-ler blanding i en betonkasse. Ved fyldning af lageret vil tromler med det højeste aktivitetsniveau blive anbragt i midten, således at tromlerne nærmest kassens betonvæg vil indeholde mindst aktivitet.

Tromlerne forudsættes at blive indstøbt i ca. samme rumfang af cement-ler blandingen, med ca.  $1$  meters afstand til kassens beton.

Betonkassen tænkes udformet og tætnet, så vandpermeabiliteten er så lav som normalt praktisk gennemførligt ( $10^{-14} \text{ cm/sec} = 3 \cdot 10^{-9} \text{ m/år}$ ). Derved vil strømning af vand gennem væggen og også i cement-ler blandingen blive negligerbar, og transport i porevoluminet i cement-ler blandingen vil kunne beskrives ved simpel diffusion.



Cement-ler blandingen vil have en porøsitet på højest 0,2 og udvise fordelingskoefficienter overfor Sr og Cs på henholdsvis 20 og 100, svarende til de værdier, der er angivet i<sup>6)</sup>.

Cement-ler blandingen vil være meget lidt korrosiv overfor ståltromlerne, så disse vil sandsynligvis være intakte i århundreder, men i de følgende beregninger ses helt bort fra tromlernes korrosionsstabilitet, idet det antages, at asfaltmassen er i umiddelbar kontakt med den omgivende ler-cement blanding.

Ved beregningen ses endvidere bort fra, at diffusion ud fra tromlerne er cylindrisk, hvilket vil bevirke, at koncentrationer formindskes hurtigere med afstanden, end hvad vil være tilfældet ved den her beregnede lineære diffusion.

Det vides, at opløselige salte som NaCl, CsCl o.s.v. udvaskes med omtrent samme hastighed fra bitumen, hvorimod ioner, der har tendens til at danne tungtopløselige forbindelser udvaskes væsentligt langsommere. Dette er f.eks. tilfældet for strontium og plutonium m.fl.

Forsøg over udvaskning af NaCl fra bitumen<sup>7,8)</sup> viser, at diffusionskoefficienten for NaCl i bitumen er ca.  $10^{-8} \text{ m}^2/\text{år}$ . Denne værdi vil i det følgende blive benyttet for beskrivelsen af diffusionen af både Cs og Sr i bitumen.

De effektive diffusionskoefficienter for Sr og Cs i cement-ler blandingen beregnes efter formel (9) til  $D(\text{Sr}) \sim 3 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{år}$  og  $D(\text{Cs}) \sim 3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{år}$ .

Diffusionen fra de yderste tromler i lageret vil kunne beskrives tilnærmet ved linear diffusion fra en plan overflade. Samtidig tænkes al aktiviteten jævnt fordelt i alle tromlerne. Beregningerne vil derfor angive en større aktivitetsfrigivelse til omgivelserne, end der kan forekomme i virkeligheden.

I figur 1 og 2 er vist, hvordan den beregnede koncentration af Sr og Cs i porevoluminet vil udstrække sig i cement-ler blandingen, såfremt udlækning startede straks ved lagerets etablering.

Vand, hvis koncentration af pågældende radioaktive isctop overskrider den af sundhedsmyndighederne fastsatte maksimalt tilladelige koncentration ( $\text{MPC}_w$ ), karakteriseres som forurenet.

Det ses, at under disse betingelser vil Cs-137 koncentrationen i porevandet kun overskride MPC værdierne umiddelbart op ad bitumenoverfladen, og Cs-137 forurenet porevand vil ikke findes blot få cm fra denne.

Under samme betingelser vil Sr-90 forurenset porevand kunne nå en maximal udbredelse af ca. 60 cm efter 100 års forløb.

Det kan deraf sluttet, at udbredelsen af aktivitet ved diffusion fra bitumenindkapslet affald ud i en cement-ler blanding vil være af meget begrænset omfang, således at en mekanisk stabil opbevaringsbygning af den skitserede art må anses for at yde sikkerhed for, at de radioaktive indholdsstoffer ikke spredes til biosfæren, før de er henfaldet.

#### Variation af parametre

Da konstanterne, der benyttes i beregningerne, kan forventes at variere i praksis fra gang til gang og endvidere at undergå ændringer med tiden, er det vigtigt at have et overblik over, hvilke konsekvenser dette kan have på udbredelsen af aktivitet i pakningsmaterialet.

Diffusionskoefficienter i de to medier og udgangskoncentrationen af aktivitet i indeslutningsmaterialet er parametre, der må forventes at undergå ændringer.

I fig. 3, 4a, 4b og 5 er vist beregninger over udbredelsen af forurenset porevand fra indeslutningsmaterialets overflade ud i det omgivende pakningsmateriale, når disse parametre varieres.

#### Variation af indeslutningsmaterialets egenskaber

I fig. 3 er vist hvordan Cs-137 i en udgangskoncentration på  $10 \text{ Ci/m}^3$  i et indeslutningsmedium vil udbrede sig i et omgivende isotropt jordlag, hvor den effektive diffusionskoefficient for Cs typisk er  $3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{år}$ , når diffusionskoefficienten i indeslutningsmaterialet varierer fra  $3 \cdot 10^{-5}$  til  $10^{-10} \text{ m}^2/\text{år}$ . Den første værdi svarer til, at Cs-137 simpelthen er adsorberet til jordsubstans ved ionbytning, og den sidste til, at det er indesluttet i glas. Kurverne er beregnet for 25 års udbredelse og afviger ved MPC værdien kun ca. 0,5 cm fra hinanden.

Der kan fra disse beregninger drages den slutning, at der kun opnås uvæsentlige forbedringer ved at "forbedre" indeslutningsmaterialet, og endvidere drages den slutning, at et eventuelt svigt af indeslutningsmaterialet p.gr. af forskellige ukontrollerede kemiske reaktioner, som krystallisationer m.m., næppe vil influere på udbredelsen af aktivitet i et omgivende ionadsorberende medium.

### Variation af det omgivende mediums egenskaber

I fig. 4a og 4b er vist hvordan Cs-137 udbredes i det omgivende medium, når diffusionskoefficienten deri varierer fra  $3 \cdot 10^{-2}$  til  $3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{år}$ .

Ved beregningerne er antaget, at Cs-137 koncentrationen i indeslutningsmaterialet er  $10 \text{ Ci/m}^3$ , og at diffusionskoefficienten er  $10^{-8} \text{ m}^2/\text{år}$ .

Den største værdi af diffusionskoefficienten  $D_2 = 3 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2/\text{år}$  svarer til et pakningsmateriale helt uden ionbindende egenskaber, som f.eks. lerfrit udvasket kvartssand. Udbredelsen af forurenede porevand i dette medium ses at nå ud til knapt 3 meter efter en 25 års periode.

Med en porøsitet på 0,2 og en vægtfylde af jordsubstansen på 3,0 vil kurverne i fig. 4a svare til en variation af  $K_D$  fra 0 til ca. 10, og kurverne i fig. 4b til en variation i  $K_D$  fra 100 til ca. 1000. Værdien  $K_D = 100$  er typisk for Cs i almindelige jordtyper.

Ved iblanding af ca. 1% af lersubstans i ovennævnte kvartssand vil opnås en effektiv fordelingskoefficient på ca. 1, der vil bevirke, at udbredelsen formindskes til ca. en trediedel (se fig. 4a), og ved iblanding af ca. 10% opnås en formindskelse af udbredelsen til ca. en tiendedel.

Den store afhængighed af udbredelsen af forurenede porevand af det omgivende mediums egenskaber gør det hensigtsmæssigt at ofre dette materiale en speciel opmærksomhed, som f.eks. at udvælge lertyper med store fordelingskoefficienter og at sørge for en god og tæt pakning, så porøsiteten bliver så lille som mulig.

### Variation af udgangskoncentrationen i indeslutningsmaterialet

I fig. 5 er vist beregninger over udbredelsen af forurenede porevand efter en 100 årig periode, når udgangskoncentrationen af Sr-90 i bitumen er varieret mellem  $0,025$ - $25 \text{ Ci/m}^3$ . Diffusionskoefficienterne for Sr i bitumen og cement-ler blandingen er sat til henholdsvis  $10^{-8}$  og  $3 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{år}$ .

Det ses fra figuren, at en 1000 gange forøgelse af udgangskoncentrationen over den i fig. 1 benyttede gennemsnitsværdi end ikke fordobler udbredelsen af forurenede porevand fra bitumenoverfladen.

De yderste tromler med lavest aktivitetsindhold kan skønnes at indeholde omtrentlig  $0,025 \text{ Ci/m}^3$ , hvorfor maximaludbredelsen af forurenede porevand i praksis vil være væsentligt mindre end  $\frac{1}{2}$  meter. Kurverne viser, at om tromler med et væsentligt højere aktivitetsindhold ved en fejltagelse skulle blive placeret i lagerets yderste lag, vil dette ikke medføre en udbredelse af forurenede porevand til betonkassens vægge.

#### DISKUSSION

Det beskrevne tromlelager, hvor bitumenindstøbt lav- og middelaktivt affald fra et kernekraftværk placeres i en cement-ler blanding, vil på grund af afskærmning kunne fyldes på en måde, der beskytter personalet, som håndterer tromlerne mod unødigt stråling.

Cementens alkaliske reaktion og den vandholdige cement-ler blandings lave iltindhold vil beskytte tromlerne mod korrosion - sandsynligvis i flere hundrede år - men uheldige forhold og fejl-operationer vil kunne medføre, at bitumenmassen efter en kortere eller længere periode kommer i direkte kontakt med ler-cement blandingen. Der vil herved åbnes mulighed for, at mindre mængder af de radioaktive stoffer vil kunne vandre ud i den omgivende cement-ler blanding.

Cement alene har gode ionbindende egenskaber og anvendes flere steder til indstøbning af aktivitet, men en væsentlig forøgelse af de ionbindende egenskaber opnås ved at blande ler i cementen.

De udførte beregninger viser, at med det forventede aktivitetsindhold i affaldet og med gennemsnitsværdier for cement-ler blandings ionbindende egenskaber, vil der ikke optræde forurenede porevand i en afstand over  $\frac{1}{2}$  m fra bitumenoverfladen, såfremt denne skulle komme i kontakt med pakningsmaterialet umiddelbart ved placeringen i lageret.

Beregninger viser, at variationer i størrelsen af diffusionskoefficienterne i indstøbningmaterialet, i.e. bitumen, kun medfører små ændringer i udbredelsen af forurenede porevand, hvorimod denne afhænger stærkt af størrelsen af diffusionskoefficienterne i det omgivende materiale, som aktiviteten eventuelt spredes i.

Beregninger viser endvidere, at aktivitetsniveauet i tromlerne kun har mindre indflydelse på udbredelsen af forurenede

porevand i det omgivende medium.

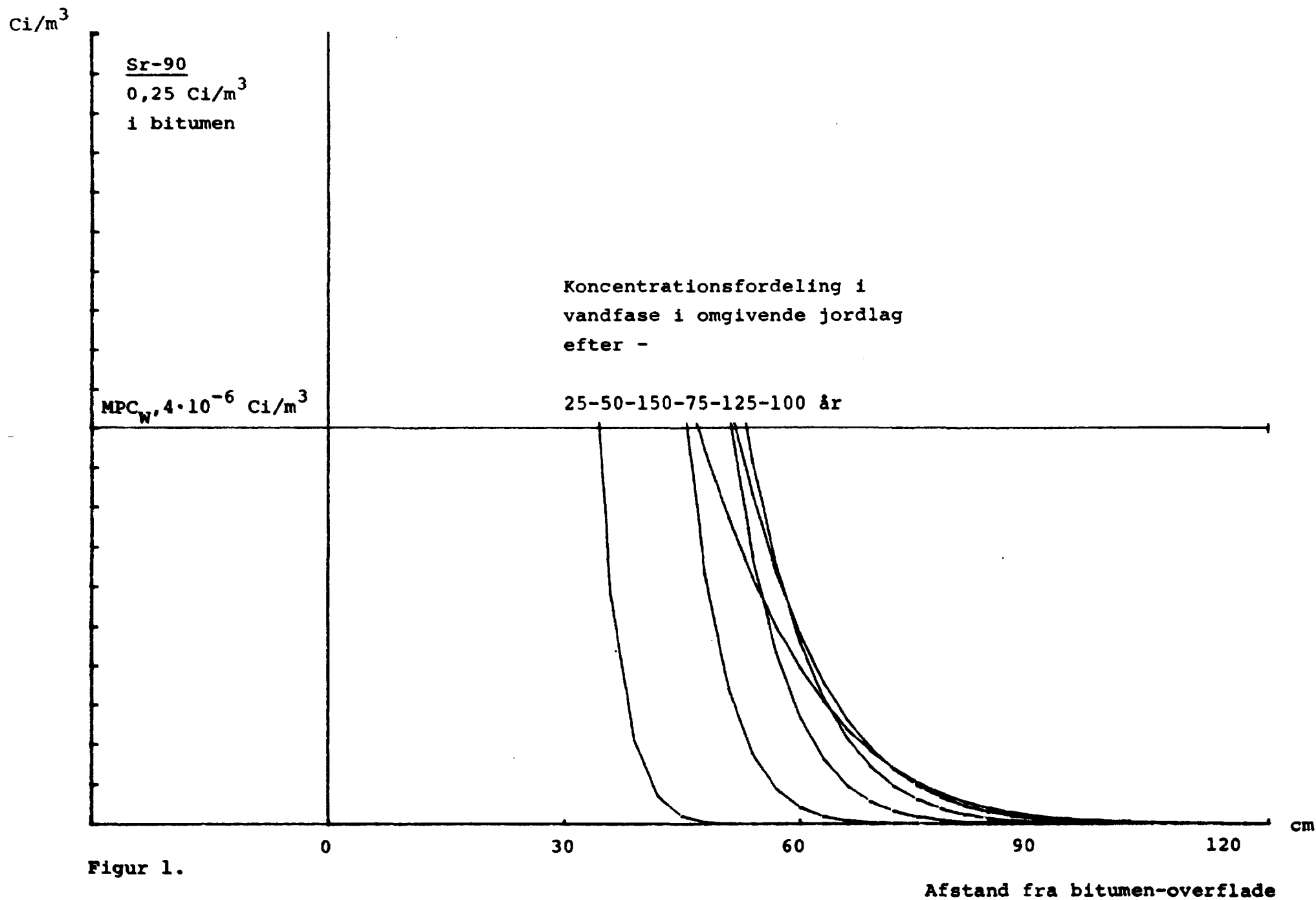
Ved en udformning af et opbevaringslager for radioaktivt affald er det derfor hensigtsmæssigt at udvælge et pakningsmateriale med de størst opnåelige ionbindingsevner og sørge for, at materialet er pakket omhyggeligt, så porøsiteten er mindst mulig.

Beregningsmetoden vil umiddelbart kunne anvendes til beskrivelse af udlækning af radioaktive stoffer fra højaktivt affald, hvis dets aktivitetsniveau er så lavt, at varmeafgivelsen ikke medfører kemiske og fysiske ændringer i omgivelserne.

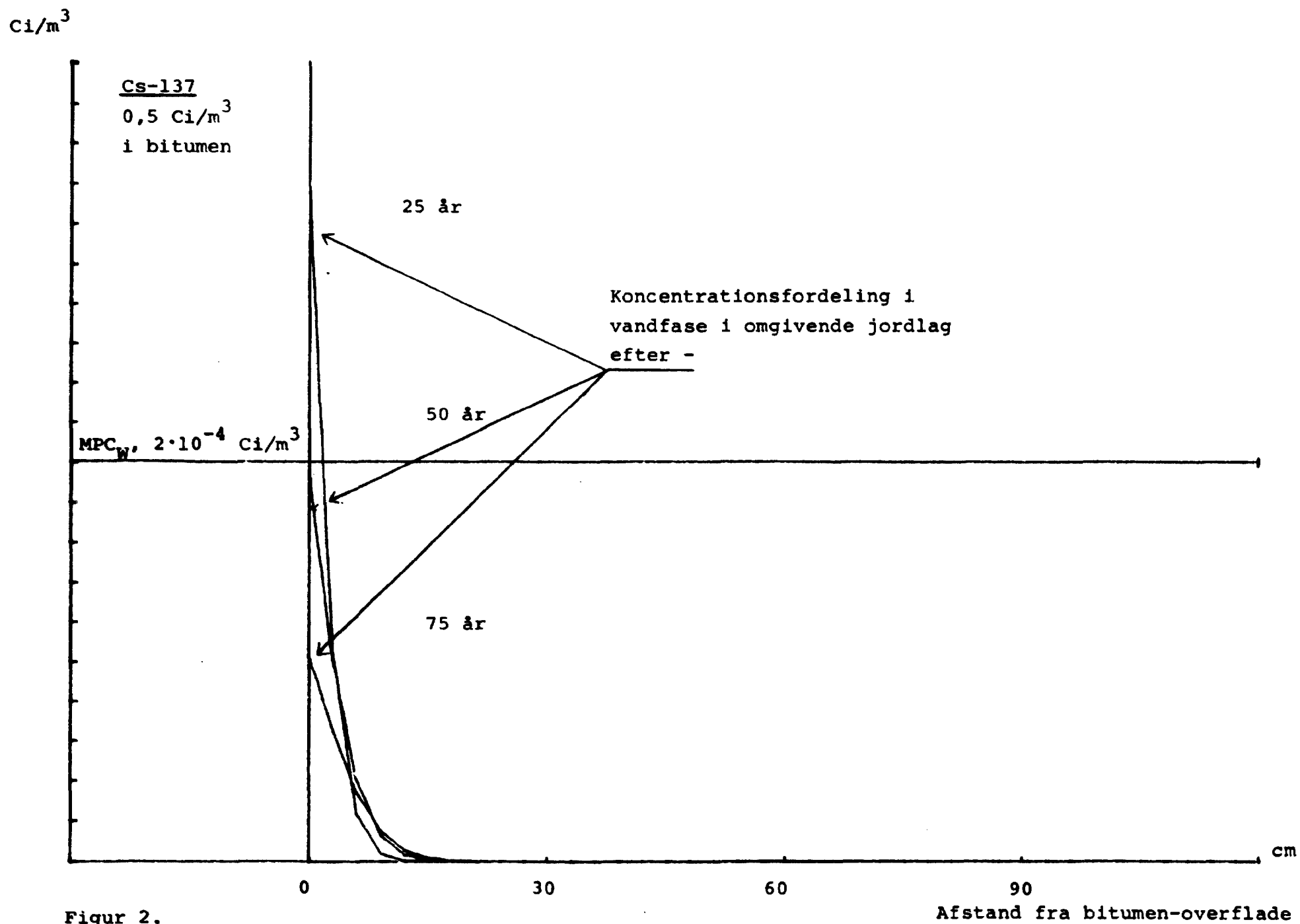
Den anvendte beregningsmetode forudsætter, at der ikke forekommer vandstrømme i mediet, og ved den foreslåede opbevaringsmetode er der også taget vidtgående forholdsregler derimod. Pakkematerialets ringe vandpermeabilitet og store ionbindingsevne vil medføre, at om vandbevægelser skulle opstå, vil aktiviteterne kun bevæge sig uvæsentlige afstande, inden de er henfaldet til ufarlige niveauer. Beregninger, der vil blive publiceret andetsteds, viser, at også i dette tilfælde har det omgivende materiales egenskaber afgørende betydning for vandringen og spredningen af de radioaktive stoffer i omgivelserne, hvorimod indeslutningsmaterialets egenskaber er mindre afgørende.

REFERENCER

- 1) H.W. Codbee et al., Diffusion of Radioisotopes through Waste Solid. Trans. Amer. Nucl. Soc. 12 (2) (1969) 450.
- 2) M.J. Bell, An Analysis of the Diffusion of Radioactivity from Encapsulated Wastes. CRNL-TM-3232 (1971).
- 3) J. Crank, Mathematics of Diffusion (1956).
- 4) Remson et al., Numerical Methods in Subsurface Hydrology (1973).
- 5) L.H. Baestlé, Migration of Radionuclides in Porous Media. Progress in Nuclear Energy, Series 12. Health Physics, vol. 2, pr. 1 (1969) 707.
- 6) High-Level Radioactive Waste Management Alternatives. BNWL-1900, bd. 1, afsnit 3, p. 39-40.
- 7) KFK-1030.
- 8) KFK-1500.



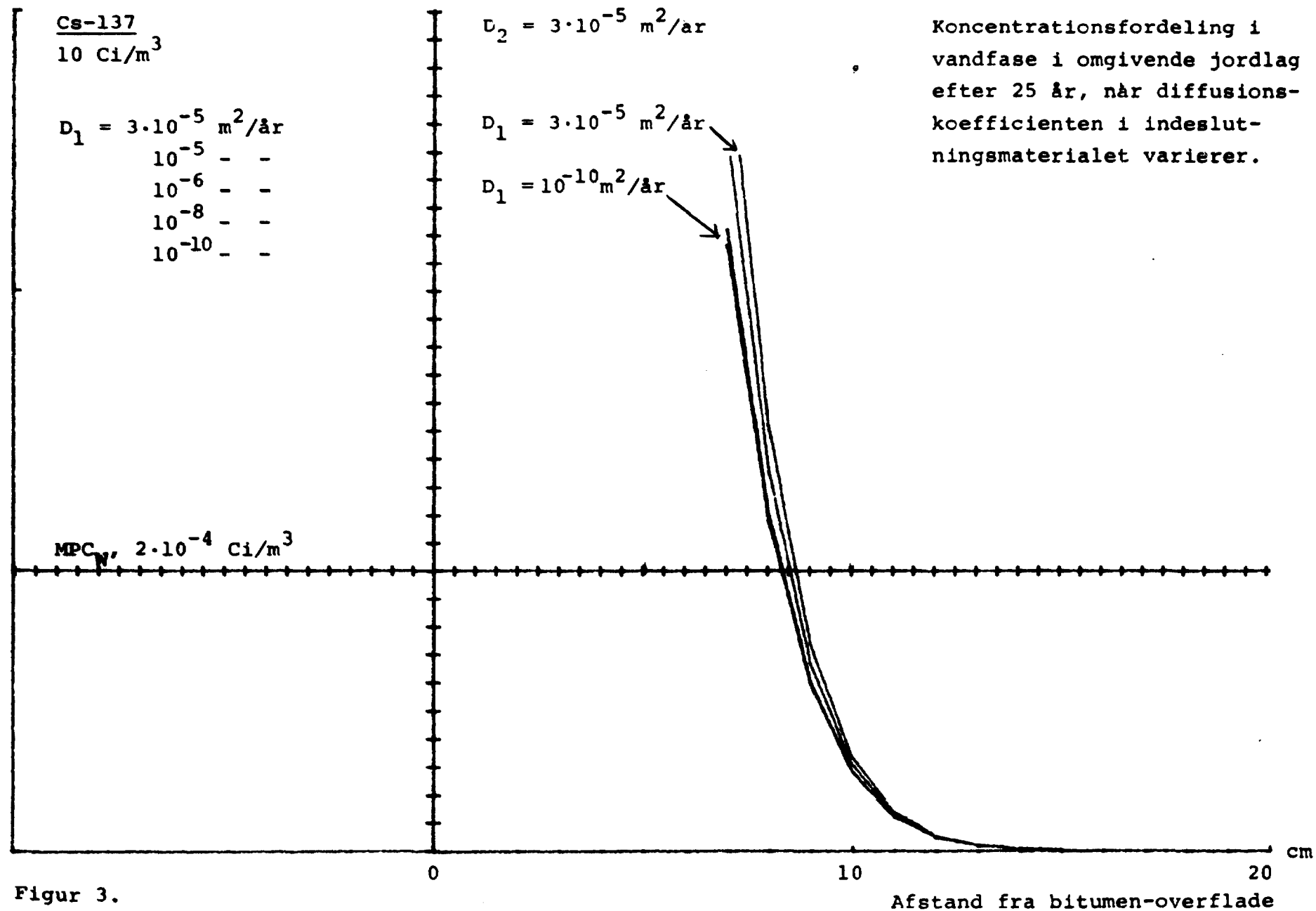
Figur 1.



Figur 2.



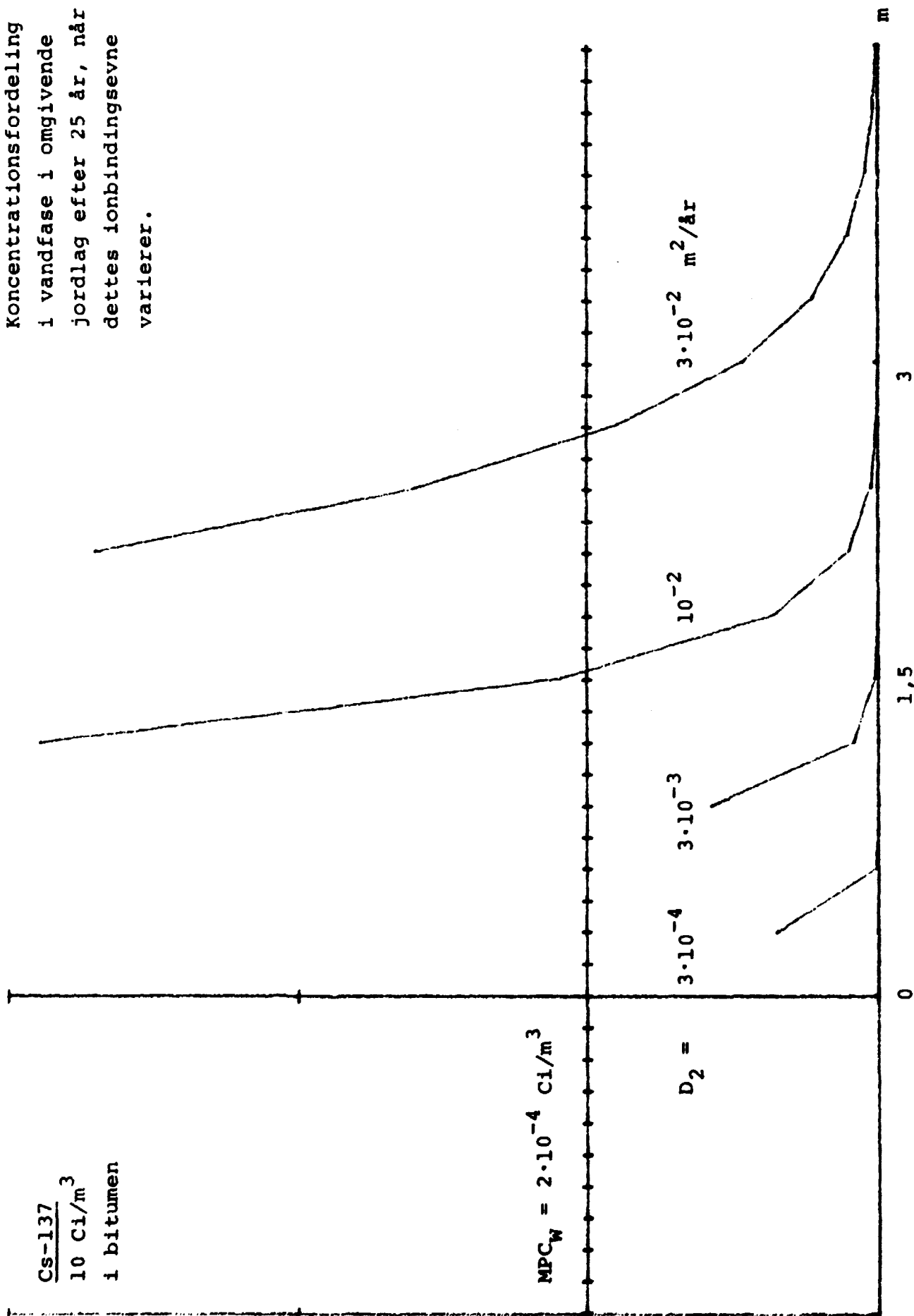
Ci/m<sup>3</sup>



Figur 3.

$C_i/m^3$

Koncentrationsfordeling  
i vandfase i omgivende  
jordlag efter 25 år, når  
dette ionbindingsevne  
varierer.



Figur 4a.

Ci/m<sup>3</sup>

Cs-137  
10 Ci/m<sup>3</sup>  
i bitumen

$$D_1 = 10^{-8} \text{ m}^2/\text{år}$$

$D_2 =$

$$3 \cdot 10^{-6}$$

$$10^{-5}$$

$$3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{år}$$

$$MPC_W = 2 \cdot 10^{-4} \text{ Ci/m}^3$$

Koncentrationsfordeling  
i vandfase i omgivende  
jordlag efter 25 år, når  
dettes ionbindingsevne  
varierer.

Figur 4b.

0

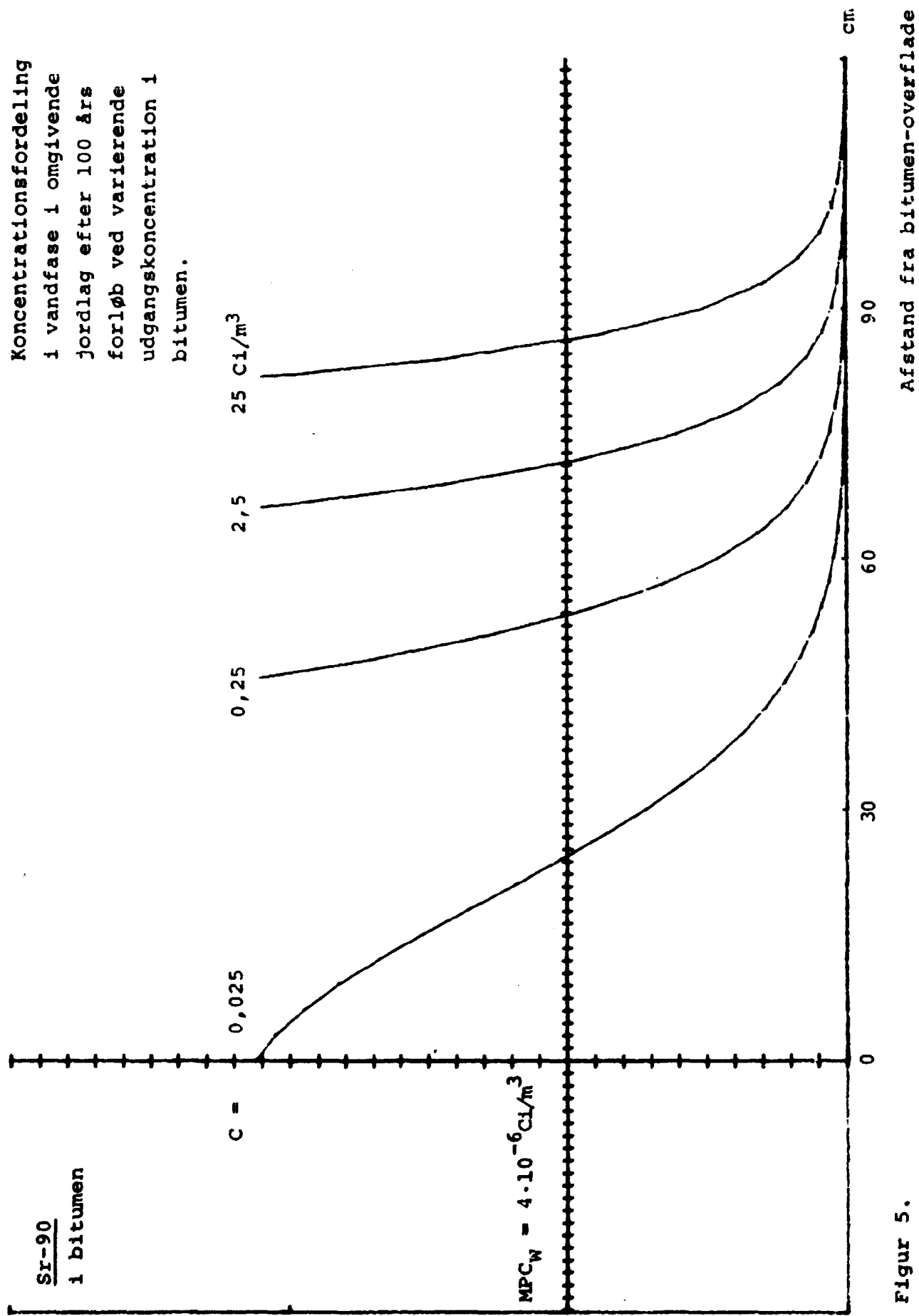
10

20

cm

Afstand fra bitumen-overflade

$Cl/m^3$



Figur 5.